TERMODİNAMİĞİN ÜÇÜNCÜ YASASI

- **Termodinamiğin Üçüncü Yasası: Mutlak Entropi**

Yalnızca entropi değişiminin hesaplanmasında kullanılan termodinamiğin ikinci yasasının $ds = \delta q_{tr}/T$ şeklindeki matematiksel tanımından entropinin mutlak değerine ilişkin bir bilgi sağlanamaz.

Maddelerin çok düşük sıcaklıklardaki davranışlarını denel olarak araştıran Nernst ısı teoremi adı verilen ve entropinin mutlak değerinin belirlenmesini sağlayan termodinamiğin üçüncü yasasını 1906 yılında ortaya koymuştur.

Termodinamiğin üçüncü yasasına göre, mutlak sıcaklık sıfıra yaklaşırken kimyasal tepkimelerdeki entropi değişimi sıfıra yaklaşmaktadır. Buna göre, element ya da her türden bileşiğin saf ve hatasız kristallerinin mutlak sıfırdaki mutlak entropileri sıfır kabul edilmiştir. Bu yasa kısaca

$T \rightarrow 0$, S (saf ve hatasız kristaller) = 0 şeklinde özetlenebilir.

Mutlak sıfırdaki değeri sıfır olan entropinin herhangi bir sıcaklıktaki mutlak değeri mutlak sıfır ile bu sıcaklık arasındaki entropi artışına eşittir.

Mutlak sıfır ile herhangi bir sıcaklık arasındaki tersinir yollar izlenerek termodinamiğin ikinci yasasına göre hesaplanan entropi artışlarının toplamı mutlak entropiyi vermektedir.

TERMODİNAMİĞİN ÜÇÜNCÜ YASASI

✓ **Entropi ve olasılık**

Sistemdeki molekül, atom ve iyon gibi taneciklerin düzensizliği arttıkça artan entropinin düzensizlik azaldıkça azaldığını söylemiştik. Sistemin düzensizliğinin nicel yani sayısal ölçüsüne **istatistik olasılık** denir.

Bir sistemi gerçekleştirmek için olası yolların sayısı olasılığa eşittir. Sistemin mikroskopik özelikleri yani sistemi oluşturan taneciklere ilişkin özeliklerden yola çıkılarak bir sistemin Ω ile simgelenen istatistik olasılığı kuramsal yoldan hesaplanır.

Entropiyi olasılığa bağlayan $S = k_B \ln \Omega$ şeklindeki bağıntı Boltzmann tarafından 1896 yılında ortaya konulmuştur. Buradaki k_B Boltzmann sabitidir.

Sabit basınç altındaki bir sistemin entropisi yalnızca sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık yükseldikçe artan entropi sıcaklık düştükçe azalmaktadır.

Sabit basınç altındaki bir gazın soğutulurken azalan entropisi yoğunlaşma sırasında daha büyük ölçüde azalır.

Oluşan sıvının soğutulmasıyla azalmaya devam eden entropi donma sırasında yine daha büyük ölçüde azalır.

Oluşan kristal içindeki tanecikler çok iyi istiflendiğinden dolayı sistemin düzenliliği çok artmış yani düzensizliği çok azalmıştır.

TERMODİNAMİĞİN ÜÇÜNCÜ YASASI

Gaz ve sıvı içinde önemli ölçüde düzensizliğe yol açan ötelenme ve dönme hareketlerinin olmadığı kristal içinde yalnızca örgü noktalarındaki taneciklerin titreşim hareketleri vardır.

Eğer, örgü noktalarının bazılarında boşluklar varsa taneciklerden bazıları bu boşluklara geçerek ötelenme hareketi yapabilirler. Kristal içinde safsızlık olarak bulunan bir tanecik ya da tanecikler diğer örgü noktalarındaki tanecikler ile yer değiştirebilir.

Örgü noktalarındaki boşluklar yani kristal hataları ve yabancı tanecikler yani safsızlıklar nedeniyle sistemi gerçekleştirmek için olası yolların sayısı artmaktadır.

Moleküllerin farklı yönlerde kristal örgü noktalarına yerleşmesi de olasılığı artırmaktadır. Saf, hatasız ve taneciklerinde yönelme farkı olmayan kristallerin çok küçük olan olasılıkları sıcaklık düştükçe gitgide azalmakta ve mutlak sıfıra yaklaşılırken 1 değerini almaktadır.

Mutlak sıfıra doğru inilirken tam ve hatasız kristalleri oluşturmak için olası yolların sayısı $\Omega = 1$ olduğundan son bağıntıya göre mutlak entropi

$T \rightarrow 0$, $S = k_B \ln \Omega = k_B \ln 1 = 0$ olur. Bu sonuç Nernst'in deneysel sonucuna uyar.

TERMODİNAMİĞİN ÜÇÜNCÜ YASASI

- ✓ **Mutlak sıfıra doğru soğutma: Kriyojenik**

Düşük sıcaklık elde etmek için çeşitli teknikler kullanılır. Adyabatik tersinir ya da tersinmez genleşmeler sırasında ortama verdiği işi kendi iç enerjisinden sağlayan bir gaz soğumaktadır.

Soğuyan gaz borular içinde dolaştırılarak istenilen bir yer soğutulmaktadır. Ticari soğutucuların çoğu bu yöntemle çalışmaktadır. Adyabatik tersinmez bir olay olan Joule-Thomson işlemi ile soğutulan hava basınçla sıvılaştırılmaktadır.

Sıvı havanın damıtılmasıyla 1 atm'deki kaynama sıcaklığı 77 K olan sıvı azot ile 90 K olan sıvı oksijen üretilmektedir. Sıvı azot ile kritik sıcaklığının altına soğutulan hidrojen gazı ilk kez James Dewar tarafından 1898 yılında sıvılaştırılmıştır.

Normal kaynama sıcaklığı 20 K olan sıvı hidrojen ile kritik sıcaklığın altına soğutulan helyum gazı ilk kez Onnes tarafından 1908 yılında sıvılaştırılmıştır.

Normal kaynama sıcaklığı 4,2 K olan sıvı helyumu yüksek güçteki bir vakum pompası ile hızla buharlaştırarak uzaklaştıran Onnes sıcaklığı 0,8 K değerine kadar düşürmeyi başarmıştır.

Adyabatik bir kap içinde yapılan buharlaştırma sırasındaki buharlaşma ısısı helyumun iç enerjisinden sağlandığından dolayı sistem kendi kendini soğutmuştur.

TERMODİNAMİĞİN ÜÇÜNCÜ YASASI

Başka yollar izlenerek de düşük sıcaklıklara inilebilmektedir. Giauque ve Debye bağımsız olarak bazı maddelerin manyetizasyonu ve demanyetizasyonu sırasında sıcaklık değişiminin olduğunu denel yoldan belirlemişlerdir.

Godolinyum sülfat oktahidrat gibi bazı nadir toprak metalleri tuzlarının paramanyetik alınganlıkları çok yüksektir. Paramanyetik maddelerde elektronların hepsi çiftleşmiş halde değildir.

Paramanyetik katyonlar birer küçük mıknatıs gibi davranmakta ve normal hallerde gelişigüzel yönelmektedirler. Manyetik alan uygulandığında bu magnetlerden çoğu ters dönerek alan yönüne doğru uzanmaktadır.

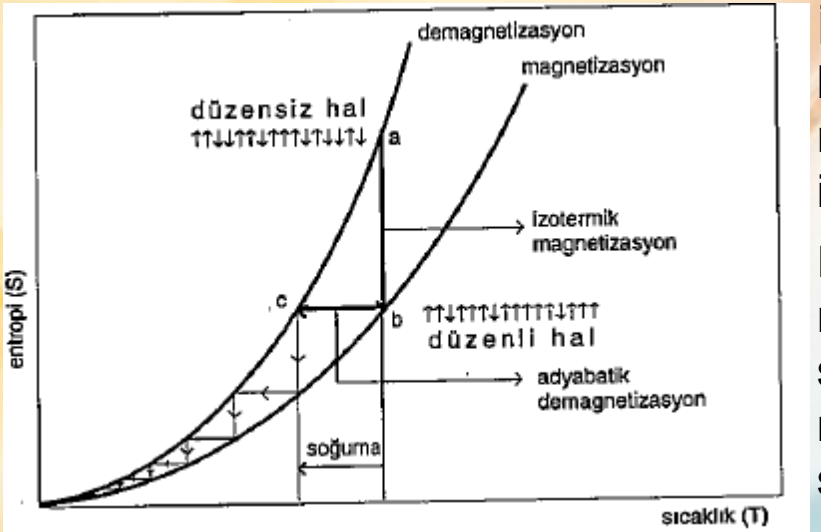
Alan yönüne doğru uzanan katyonların artması sistemi daha düzenli hale getirdiğinden dolayı uygulanan manyetik alanla birlikte bu katyonları içeren tuzun mutlak entropisi düşmektedir.

Bu sırada açığa çıkan ısı paramanyetik maddenin içinde bulunduğu ve sıcaklığı 1 K 'nin altına düşürülmüş helyum gazına aktığından dolayı manyetizasyon izotermik olmuştur.

Sistemdeki helyum gazı vakum pompası ile uzaklaştırılarak izotermik sistemden adyabatik sisteme geçilir.

TERMODİNAMİĞİN ÜÇÜNCÜ YASASI

Manyetik alan yavaş yavaş sıfırlanarak adyabatik tersinir olarak Şekil 2.7.1'deki bc boyunca demanyetizasyon yapılır.



İzentropik yani entropinin sabit kaldığı bc yolu boyunca sıcaklık düşmüştür. Artarda uygulanan bu adyabatik elektron demanyetizasyonu ile 0,005 K sıcaklığa dek inilebilmiştir.

Elektronik manyetik moment yerine çekirdeğin manyetik momenti kullanılarak daha düşük sıcaklıklara inilmiştir. Bakırın adyabatik nükleer demanyetizasyonu ile $2x10^{-8}$ K mutlak sıcaklığına ulaşılmıştır.

Görüldüğü gibi, çok yaklaşıldığı halde hiçbir yöntemle mutlak sıfıra inilememektedir. Mutlak sıfıra ulaşılamamanın termodinamiğin ikinci yasasına uyduğunu daha önce söylemiştik.

Eğer, mutlak sıfır sıcaklığına inilmiş olsaydı termodinamiğin ikinci yasası geçersiz olurdu. Tersine, termodinamiğin ikinci yasası gerçekten doğru ise mutlak sıfır sıcaklığına inmeyi hiç kimse başaramayacaktır.

TERMODİNAMİĞİN ÜÇÜNCÜ YASASI

Mutlak sıfır ile yaklaşık 20 K sıcaklıkları arasında katıların ısınma ısısının sıcaklığa bağlılığı Debye denklemi ile

$C_p = C_v \approx aT^3$ şeklinde verilmektedir.

Debye tarafından kuramsal olarak ortaya konulan bu bağıntı deneysel olarak da doğrulanmıştır.

Maddeye bağlı olarak değişen a sabiti sıvı hidrojen ya da sıvı helyum sıcaklıklarında ölçülen ısınma ısıları yardımıyla bulunur.

- ✓ **Entropinin mutlak değerinin hesaplanması**

Termodinamiğin üçüncü yasasına göre mutlak sıfır sıcaklığındaki değeri sıfır olan entropinin herhangi bir sıcaklık ve basınçtaki mutlak değeri termodinamiğin ikinci yasasının $ds = \delta q_{tr}/T$ şeklindeki matematiksel tanımı kullanılarak hesaplanır.

Mutlak sıfırdan herhangi bir sıcaklığa tersinir olarak ısıtılan 1 mol saf ve hatasız kristalin entropisindeki artış o sıcaklıktaki mutlak entropiye eşit olup,

$dS = \frac{\delta q_{tr}}{T} = \frac{C_p dT}{T}$ dferansiyel denkleminin belirli integralinden bulunur. Mutlak sıfır sıcaklığındaki S_0 mutlak entropisi ile herhangi bir T sıcaklığındaki S mutlak entropisi arasında son bağıntının sol tarafının belirli integrali alınarak bulunan entropi artışı aşağıdaki gibidir.

TERMODİNAMİĞİN ÜÇÜNCÜ YASASI

$$\int_{S_0}^{S} dS = S - S_0 = S - 0 = S$$

Buna göre, kristal dönüşü olmadığı sürece katıların molar mutlak entropileri aşağıdaki integral alınarak bulunur.

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

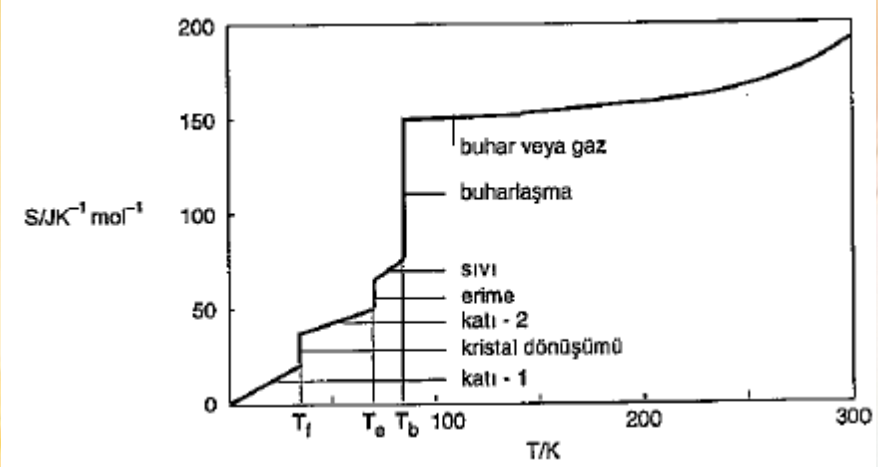
Örneğin 20K 'e dek molar ısınma ısıları $C_p = aT^3$ şeklindeki Debye denklemi ile verilen kristallerin mutlak molar entropileri $T_1 < 20$ K olmak üzere aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} = \int_0^{T_1} \frac{aT^3 dT}{T} = a\int_0^{T_1} T^2\, dT = \frac{aT_1^3}{3} = \frac{C_p}{3}$$

Mutlak sıfırdan itibaren ısınan katı herhangi bir ya da birden fazla T_1 sıcaklığında faz değiştirebilir. Bir kristal yapıdan bir başka kristal yapıya geçiş olan faz dönüşümleri sırasında da entropi değişmektedir.

Azot gazının molar entropisinin sıcaklığa bağlılığını veren grafikten katı-katı faz dönüşümü sırasında mutlak entropinin arttığı görülmektedir.

TERMODİNAMİĞİN ÜÇÜNCÜ YASASI



Birinci katının ısıtılması, katı-katı faz dönüşmesi ve ikinci katının ısıtılması sırasında erime sıcaklığına dek sürekli artan molar mutlak entropi T_e sıcaklığındaki erime ile artmaya devam etmektedir.

T_e erime sıcaklığı ile 1 atm 'deki T_b kaynama sıcaklığı arasında artmaya devam eden molar mutlak entropi buharlaşma sırasında ortaya çıkan aşırı düzensizlikten dolayı çok daha fazla artmaktadır.

Buharlaşma tamamlandıktan sonra oluşan doygun buharın ısıtılarak kızgın buhar ve gaz durumuna getirilmesi sırasında molar mutlak entropideki artış daha az olmaktadır. Katı ve sıvıların ısıtılması yanında katı-katı ve katı-sıvı faz dönüşümleri sırasındaki entropi artışları basıncın değişmesinden ihmal edilebilecek kadar az etkilendiği halde sıvı-buhar faz dönüşümü ve gaz fazının ısıtılması sırasındaki entropi artışları basınçtan çok etkilenir.
Bu nedenle, herhangi bir sıcaklıktaki mutlak entropi basınç sabit tutularak örneğin 1 atm ya da 1 bar sabit basınç altında ölçülen ısınma ısıları ve hal değişimi entalpileri kullanılarak hesaplanır.

TERMODİNAMİĞİN ÜÇÜNCÜ YASASI

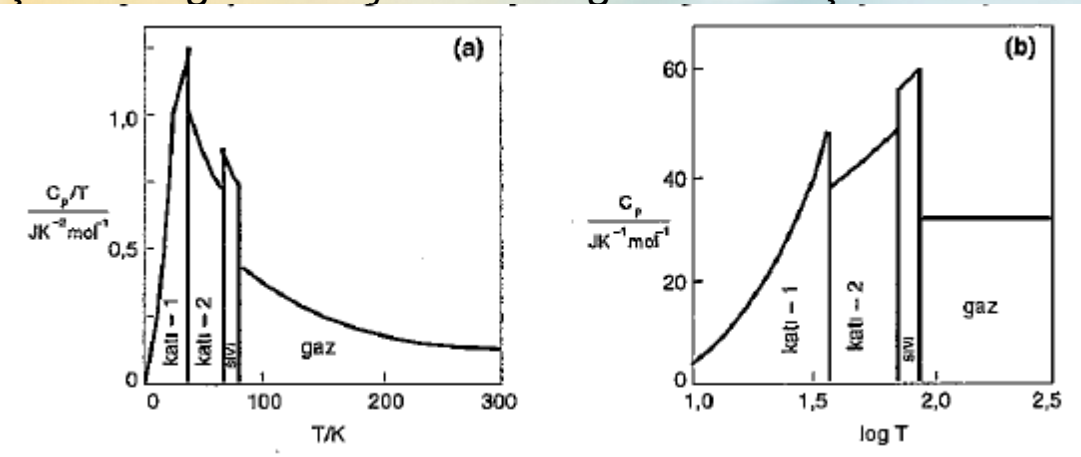
Standart koşullar olan 1 atm ya da 1 bar ve 298,15 K 'deki molar mutlak entropiler çoğu saf maddeler İçin ölçülmüş ve standart molar mutlak entropiler olarak Ekler'de verilmiştir.

Mutlak sıfırdan tersinir ısıtma ve tersinir faz dönüşümleri ile standart koşullara getirilen saf bir maddenin, örneğin azotun standart mutlak entropisi,

$$S^{\circ} = \frac{C_p}{3} + \int_{T_1}^{T_f} \frac{C_p(k_1)}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} \frac{C_p(k_2)}{T} dT + \frac{\Delta H_e}{T_e} + \int_{T_e}^{T_b} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_b}{T_b} + \int_{T_b}^{T} \frac{C_p(g)}{T} dT$$

eşitliğindeki integraller grafiksel ya da matematiksel yoldan alınarak bulunur.

Şekil 'de grafiksel yoldan integral almak için kullanılan grafikler azot için verilmiştir



TERMODİNAMİĞİN ÜÇÜNCÜ YASASI

Azot için denel yoldan belirlenen nicelikler son bağıntıda yerine yazılıp integraller grafiksel yoldan alındığında 298,2 K ve 1 atm 'deki standart molar mutlak entropi aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$S^{\ominus} = \frac{5,76}{3} + \int_{10}^{35,6} \frac{C_p(k_1)}{T} dT + \frac{229}{35,6} + \int_{35,6}^{63,1} \frac{C_p(k_2)}{T} dT + \frac{720,9}{63,1} + \int_{63,1}^{77,3} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{5535}{77,3} + \int_{77,3}^{298,2} \frac{C_p(g)}{T} dT$$

$$S^{\ominus} = 1,92 + 25,25 + 6,43 + 23,38 + 11,42 + 11,41 + 72,13 + 40,12$$

$$S^{\ominus} = 192,06\ JK^{-1}$$

Standart basınç 1 atm ya da 1 bar olarak alındığında gazlar için standart molar mutlak entropideki değişme $\Delta S = -\ 8,314 \ln (750/760) = 0,11\ JK^{-1}mol^{-1}$ civarında kalmaktadır.

Bu değer de ihmal edilebilecek kadar küçüktür.

TERMODİNAMİĞİN ÜÇÜNCÜ YASASI

Örnek : Entropi ve düzensizlik

Katı azot monoksit içinde moleküller eşit olasılıkla (NO NO) ve (NO ON) şekillerinde yönelmektedirler. Sıcaklık mutlak sıfıra gider İken azot monoksidin molar mutlak entropisini bulunuz.

Çözüm: Her molekül için NO ve ON gibi iki konum söz konusu olduğundan sistemi gerçekleştirmek için olası yolların sayısı yani düzensizlik 2 olmaktadır. Bir mol molekül için aynı düzensizlik 2^L olacağından sıcaklık sıfıra giderken azot monoksitin mutlak entropisi,

$S = k_B \ln \Omega. = (R/L) \ln 2^L = L(R/L) \ln 2 = R \ln 2 = 8{,}314 \ln 2 = 5{,}763\ JK^{-1}\ mol^{-1}$

olarak bulunur.

Moleküllerin farklı yönlenmesi düzensizliğin 1 'den büyük ve dolayısıyla mutlak sıfırdaki entropinin sıfırdan büyük olmasına yol açmıştır.

Standart mutlak entropi belirlenirken bu durumun göz önüne alınması gerekmektedir.

Ödev: Katı N_2O içinde moleküller eşit olasılıkla (NNO NNO) ve (NNO ONN) şekillerinde yönelmektedirler. Sıcaklık sıfıra giderken N_2O için molar mutlak entropiyi bulunuz?

[$S = 5{,}763\ J\ K^{-1}mol^{-1}$]